

「硫黄修飾金に担持した環境調和型ニッケル触媒SANi」の
構造解析
Structural Analysis of Environmentally Benign Nickel Catalyst,
Sulfur-modified Au-supported Ni, SANi

星谷 尚亨^a, 本間 徹生^c, 横山 真美^d, 石井 晃^d, 周東 智^a, 有澤 光弘^{a,b,†}
Naoyuki Hoshiya^a, Tetsuo Honma^c, Mami Yokoyama^d, Akira Ishii^d, Satoshi Shuto^a, Mitsuhiro Arisawa^{a,b,†}

^a北海道大学大学院薬学研究院, ^b科学技術振興機構 先導的物質変換領域

^c(公財)高輝度光科学研究センター, ^d鳥取大学大学院工学系研究科

^aHokkaido University Faculty of Pharmaceutical Sciences, ^bJapan Technology and Science Agency
^cJASRI, ^dTottori University Graduate School of Engineering

筆者らは繰返し使用(10回以上)が可能で且つ反応生成物への金属種漏洩が僅少(ppbレベル)な有機合成用Pd触媒(Sulfur-modified Au-supported Pd: SAPd)の開発に成功しており、SAPdは現在試薬として市販されている。また、つい最近筆者らはSAPdの技術と元素戦略的視点を融合させ、環境調和型Ni触媒(Sulfur-modified Au-supported Ni: SANi)の開発を展開している。本研究課題では現在開発中のSANi反応活性種を解析する為、SANiのNi K-edgeについて吸収端近傍のXANES測定を行った。別途実施したTEM実験の結果と総合的に考察した結果、SANiがNiナノパーティクルを有していることを示す有用なデータを取得することが出来た。さらに、このNi種は「反応前」及び「反応後」で変化しないことも明らかになった。一方、今回確認したNiナノパーティクルはリンを含有している可能性が示唆され、今後より高活性なSANiを製造する上での重要な指針を得ることが出来た。

キーワード： 環境調和型触媒、XAFS

背景と研究目的：

地球温暖化を緩和する為に、温室効果ガスの排出抑制を可能とする環境調和型製造技術が求められている。太陽電池材料、色素、医薬品の製造にPd触媒は幅広く使われているが、高活性で繰返し使え、反応系内に漏洩するPd量の少ない固定化技術は開発されていない。筆者は半導体担持型Pd触媒の開発を行い、数々の成果をあげてきたがガリウム、ヒ素の有害物を含有することが問題であった[1]。最近、この問題を解決するPdの新しい耐熱性3R(リデュース、リユース、リサイクル)金薄膜固定化触媒、硫黄修飾金に担持したパラジウム(Sulfur-modified Au-supported Pd: SAPd, 図1)の開発に成功した(化学工業日報、平成21年10月23日、記事として掲載)[2]。本新触媒の要は筆者が発見した硫黄修飾金であり、従来の均一系触媒・不均一系触媒の長所のみを掛け合わせた、全く新しい概念の触媒

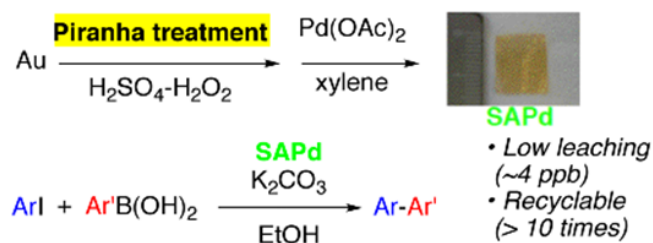


図1. SAPdの製造方法、鈴木-宮浦カップリング反応

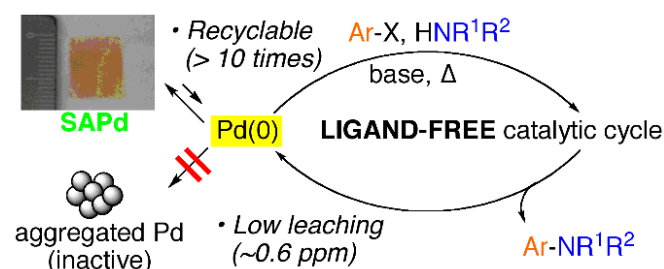


図2. SAPdを用いた Buchwald-Hartwig 反応

† 現所属：大阪大学大学院薬学研究科

である。即ち、各種化学実験の結果、SAPdは硫黄修飾金がパラジウムを強固に固定した不均一系触媒であり、鈴木-宮浦カップリングなどパラジウムクロスカップリング反応系中に高活性な均一系パラジウムを必要最小量放出することにより、優れた繰返し利用性(数十回以上)と文献史上最少量のパラジウム漏洩量(反応液中 1 ppm 以下)を兼備していることが明らかになった。また、筆者らは鈴木-宮浦カップリングにおけるSAPdの反応機構、液層コンビナトリアルケミストリーへの応用についても明らかにしている[3]。SAPdを用いれば、炭素-窒素結合形成反応であるBuchwald-Hartwig反応もリガンドフリーで進行する(世界初の例、図2)[4]。マイクロウエーブフロー合成装置[5]や量産技術の開発についても成功している[6]。

本課題ではSAPdの研究結果を基に、我々が開発中の元素戦略に則る環境調和型Ni触媒(Sulfur-modified Au-supported Ni: SANi, 図3)がどのようなNiを有しているのか、SANiのNi K-edgeについて吸収端近傍のXANES測定を行い、より高活性なSANi製造方法への指針を得ることを目的としている。

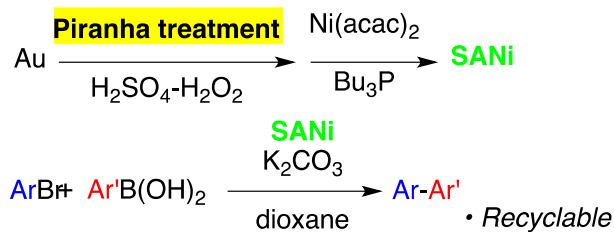


図3. SANiの製造方法、鈴木-宮浦カップリング反応

実験：

標準サンプルとして選択した5種類のNi化合物(Ni foil、NiO、Ni(acac)₂、Ni(cod)₂、Ni(PPh₃)₄)と図3の方法で製造したSANi(反応前と繰返し反応後)のNi K-edgeについて吸収端近傍のXANES測定を行った。

結果および考察：

Ni K-edge実験の結果、SANiはNi源である2価のNi(acac)₂が還元された0価であること、表品であるNi foilやNi(PPh₃)₄とは異なり単純なNi種ではないことが示唆された。また、反応前のSANiと繰返し反応後のSANiはほぼ変化が無く、鈴木-宮浦カップリングに付してもSANi自体は殆ど変化しないことが分かった(図4)。

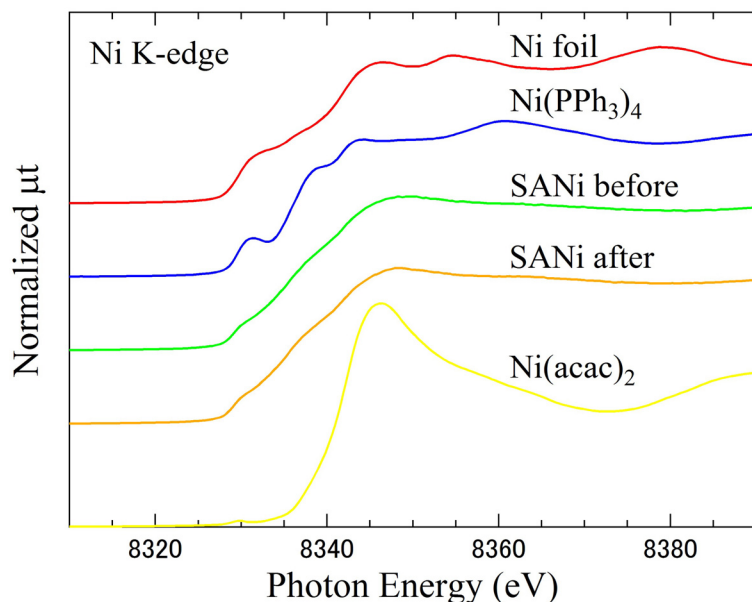


図4. Ni標準サンプル及びSANiのNi K-edge XANESスペクトル

- Ni foil
- Ni(PPh₃)₄
- SANi before : 反応に付す前のSANi
- SANi after : 反応に付した後のSANi
- Ni(acac)₂

今後の課題：

SANiの触媒活性種が還元剤として用いたリンをリガンドとして居ることが明らかになった。今後は、SANiの活性を向上させる為、リン以外の化合物を還元剤として使用することにより、リガンドの無いNiナノパーティクルを製造することを課題とする。

参考文献：

- [1] M. Ariswa, et al., *Adv. Synth. Cat.* **348**, 1063 (2006). N. Hoshiya, et al., *ChemCatChem* **1**, 279 (2009).
M. Shimoda, et al., *J. Appl. Chem.* **108**, 024309 (2010).
- [2] N. Hoshiya, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 7270 (2010).
- [3] N. Hoshiya, et al., *Adv. Synth. Cat.* **353**, 743 (2011).
- [4] M. Al-Amin, et al., *Adv. Synth. Cat.* **354**, 1061-1068 (2012).
- [5] M. Al-Amin, et al., *Green Chem.* **15**, 1142-1145 (2013).
- [6] M. Al-Amin, et al., *J. Org. Chem.* **78**, in press (2013).